

26. 5. 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

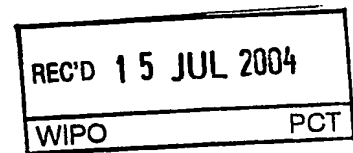
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 5月27日
Date of Application:

出願番号 特願2003-148826
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-148826]

出願人 東レ株式会社
Applicant(s):

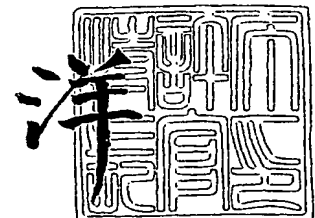


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願

【整理番号】 22B12640-A

【提出日】 平成15年 5月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 79/04
C08L 85/02
G02B 3/00
G02B 5/30

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀
事業場内

【氏名】 高西 慶次郎

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事
業場内

【氏名】 松野 竜也

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀
事業場内

【氏名】 小原 健博

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 榊原 定征

【電話番号】 077-533-8176

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

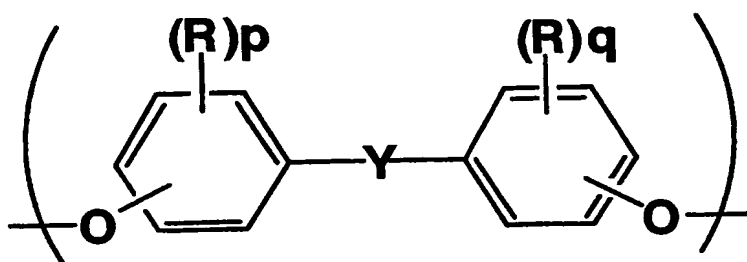
【発明の名称】 樹脂およびその成型体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ビシクロアルキル構造を有するホスホン酸残基、および、下記一般式 (1) で示される 2 価フェノール残基からなること特徴とする樹脂。

一般式 (1)

【化 1】

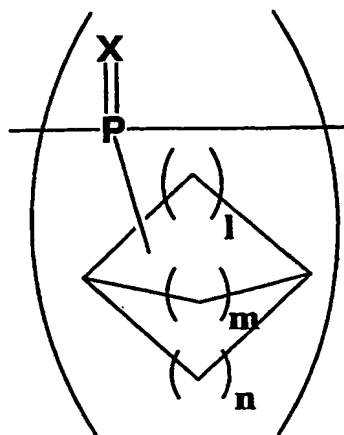


〔一般式 (1) 中、R は各々独立に水素原子、炭素数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、炭化水素基、ニトロ基からなる群から選ばれる。p、q は $p + q = 0 \sim 8$ の整数。Y はアルキリデン基、分岐鎖含有アルキリデン基、シクロアルキリデン基、分岐鎖含有シクロアルキリデン基群から選ばれる。樹脂中に R あるいは Y の異なる 2 価フェノール残基を 2 種以上含んでもよい。〕

【請求項 2】 前記ビシクロアルキル構造含有ホスホン酸残基が、下記一般式 (2) で示されるものであること特徴とする請求項 1 記載の樹脂。

一般式 (2)

【化2】

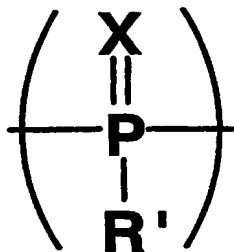


〔一般式(2)中、 l 、 m 、 n はそれぞれ独立に1～4の整数、 X は酸素、硫黄、セレンあるいは非共有電子対を表し、樹脂中に l 、 m 、 n あるいは X の異なるホスホン酸残基を2種以上含んでもよい。〕

【請求項3】 前記一般式(2)で示されるホスホン酸残基と、下記一般式(3)で示されるホスホン酸残基、および、前記一般式(1)で示される2価フェノール残基との3種からなり、かつ、一般式(2)で示されるホスホン酸残基と下記一般式(3)で示されるホスホン酸残基のモル分率が式(I)を満足すること特徴とする請求項2記載の樹脂。

一般式(3)

【化3】



〔一般式(3)中、 R' は一般式(2)で示されるビスクロアルキル基以外の有機基、 X は酸素、硫黄、セレンあるいは非共有電子対を表す。〕

$$1 \geq (a) / \{ (a) + (b) \} \geq 0.05 \quad (I)$$

[(a) はビシクロアルキル基含有ホスホン酸残基、(b) は一般式 (3) で示されるホスホン酸残基のモル数を示す。]

【請求項 4】 前記一般式 (2) で示されるホスホン酸残基、前記一般式 (3) で示されるホスホン酸残基、および、前記一般式 (1) で示される 2 価フェノール残基、ならびに、カーボネート残基および／または 2 価カルボン酸残基の少なくとも 4 種からなり、全ホスホン酸残基と、カーボネート残基および 2 価カルボン酸残基のモル分率が式 (II) を満足することを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の樹脂。

$$1 \geq (c) / \{ (c) + (d) \} \geq 0.05 \quad (II)$$

[(c) は全ホスホン酸残基、(d) はカーボネート残基と 2 価カルボン酸残基の合計モル数を示す。ただしカーボネート残基と 2 価カルボン酸残基の一方は 0 でもよい。]

【請求項 5】 該樹脂の光分散特性の指標であるアッベ数 (v_d) が 33 以上である請求項 1～4 のいずれかに記載の樹脂。

【請求項 6】 該樹脂の d 線屈折率が 1.58 以上である請求項 5 に記載の樹脂。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれかに記載の樹脂で構成されていることを特徴とする成型体。

【請求項 8】 請求項 7 記載の成型体からなる光学レンズ。

【請求項 9】 請求項 7 記載の成型体からなるフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光学的に低分散で、かつ、高屈折率である光学特性に優れた樹脂、およびその成型体に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、無色透明材料は、光学レンズ、機能性光学フィルム、ディスク基板などその多様な用途に応じて種々の材料が適用されているが、ヘルスケアやエレ

クトロニクスなどの急速な発展に伴い、材料自体に要求される機能・性能もますます精密かつ優れたものとなってきている。

【0003】

光学用材料のヘルスケア用途として眼鏡レンズがあげられるが、薄型化、軽量化、ファッション性等の観点から活発な材料開発が行われており、現在では耐衝撃性、軽量性等の利点から、市場の90%は樹脂レンズが占めるようになっている。

【0004】

従来の眼鏡レンズ用樹脂はCR39、アクリル、ウレタンの3つに大別され、低分散、高屈折を目指して多くの樹脂が開発実用化されている。これらの樹脂はすべて熱硬化性であるため、光学レンズへの成形は注型重合が用いられるが、この方法は重合時間が長く、その後のアニーリングプロセスなど、製造コストが高いという問題点がある。ポリカーボネートのような熱可塑性樹脂をレンズに適用すれば、成形性がよく、熱硬化性樹脂に比べ格段にレンズ製造コストを安くできるという利点があるが、アッベ数が低い（つまり高分散性であるため色収差が大きい）こと、光学ひずみが比較的大きいことなど、視力矯正眼鏡用途としての性能は不十分である。またポリカーボネート以上の屈折率を有する熱可塑性樹脂も数多く知られているが、高分散性であったり、易着色性である等の問題があり、光学レンズ用途には使用するには問題があった。

【0005】

本発明者らは、高屈折率で低分散な熱可塑性樹脂を見出すべく鋭意検討した結果、5価のリン原子を有する構造、中でもホスホン酸構造をポリマーの主鎖に導入することによって、無色透明で高屈折、低分散な熱可塑性樹脂が得られることを見い出し、既に提案している（特許文献3）。

【0006】

リン系官能基を含有する樹脂は種々知られているが、特にホスホン酸エステル基を主鎖に含む樹脂はポリホスホネートと呼ばれ (K. S. Kim, J. Appl. Polym. Sci., 28, 1119 (1983)、 Y. Imai et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 1, 419 (1980)、 米国特許第3719727号明細書（非特許文献1, 2及び

特許文献1))、難燃機能などを目指し精力的な研究が行われている。これら公知のポリホスホネート系樹脂の多くは光学特性や力学特性などの諸物性については詳細な知見がなかったため、本発明者らはそれらを合成し物性評価を行った。結果として、それら公知のポリホスホネート系樹脂は、低分子量体ゆえに力学特性が不十分であったり、屈折率や光分散特性が不十分であった。また、国際公開第01/34683号パンフレット(特許文献2)にはポリホスホネートの光学用途について記載されている。しかしながら分子量が低く十分な力学特性を有しているとは言い難く、更には該公知文献には光分散特性(アッベ数)についての詳細な記載がなく、該公知文献記載の種々のビスフェノール類では十分な光分散特性は得られないことを本発明者らは確認している。

【0007】

また特開2002-167440号公報(特許文献3)にはホスホネート・カーボネート共重合体の光学特性などについて詳細に述べられ、従来の樹脂に比較して光学特性の改善がなされている。しかし、光学レンズ用途を想定した場合、該公知情報記載の樹脂の光分散特性(アッベ数)では、未だ充分とは言い難く、高屈折率であり、かつ更なる高いアッベ数の樹脂が望まれていた。

【0008】

【非特許文献1】 K. S. Kim, J. Appl. Polym. Sci., 28, 1119 (1983)

【0009】

【非特許文献2】 Y. Imai et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 1, 419 (1980)

【0010】

【特許文献1】 米国特許第3719727号明細書

【0011】

【特許文献2】 国際公開第01/34683号パンフレット

【0012】

【特許文献3】 特開2002-167440号公報

【0013】

【特許文献4】 特開昭61-285225号公報

【0014】

【特許文献5】 特開昭61-238826号公報

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる従来技術の背景に鑑み、無色透明で高屈折率を有し、かつ、光学的に低分散である優れた光学特性を有する樹脂、およびその成型体を提供せんとするものである。

【0016】

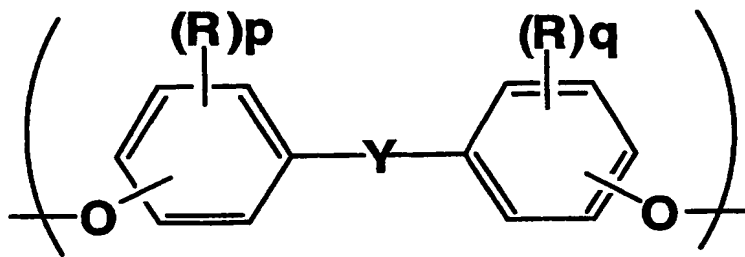
【課題を解決するための手段】

本発明は、かかる課題を解決するために、次のような手段を有するものである。すなわち、本発明の樹脂は、ビシクロアルキル構造を有するホスホン酸残基、および、下記一般式(1)で示される2価フェノール残基からなることを特徴とするものである。

一般式(1)

【0017】

【化4】



【0018】

[一般式(1)中、Rは各々独立に水素原子、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、炭素数1～20の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、炭化水素基、ニトロ基からなる群から選ばれる。p、qは $p+q=0\sim 8$ の整数。Yはアルキリデン基、分岐鎖含有アルキリデン基、シクロアルキリデン基、分岐鎖含有シクロアルキリデン基群から選ばれる。樹脂中にRあるいはYの異なる2価フェノール残基を2種以上含んでもよい。]

また、本発明の成型体は、かかる樹脂で構成されていることを特徴とするものである。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、前記課題、つまり、無色透明で高屈折率を有し、かつ、光学的に低分散である優れた光学特性を有する樹脂について、既に5価のリン原子を有する構造、中でもホスホン酸構造を、ポリマーの主鎖に導入することによって、無色透明で高屈折で、かつ、光学的に低分散である熱可塑性樹脂が得られることを見いだしているが、さらに、鋭意検討した結果、該ホスホン酸構造の中でも、ビシクロ構造を有するホスホン酸構造をポリマーの主鎖に導入することによって、一般的なアルキル基などを有するホスホン酸構造よりも極めて良好な光学特性を発現しうることを見出し、本発明に到達したものである。

【0020】

光学特性の中でも、屈折率は、原子団の持っている固有の分極率とその原子団の密度に依存するため、リン原子上の原子団密度を向上すべく種々の構造を検討した。その結果、ベンゼン環やナフタレン環のように炭素密度の高いものであっても、SP²炭素により構成された構造は、高屈折率ではあるがアッベ数が低く、不十分であった。そこでより狭い空間にSP³炭素を多く含有させるべくビシクロアルキル構造を検討したところ、驚くべきことに、高屈折率かつ高アッベ数を発現するに至った。すなわち、ビシクロアルキル構造が実用上極めて有効であることを究明したものである。

【0021】

かかるビシクロアルキル構造としては、環を形成する炭素数が12（ビシクロドデカン）以下のコンパクトな構造が、単位空間あたりにSP³炭素を多く含有させるという観点から好ましく、より好ましくは環を形成する炭素数が9（ビシクロノナン）以下であるものがよい。

【0022】

かかるビシクロアルキル構造とホスホン酸基の結合については、メチレン、あるいはエチレン基などアルキレン基を間に介して結合していてもよい。かかる場

合の具体例を挙げると、2-ノルボルニルメチル、2-ノルボルニルエチル、ビスクロ[2,2,2]-2-オクチルメチルなどが挙げられる。空間にSP³炭素をより多く含有させるために、ビスクロアルキル骨格に直接ホスホン酸基が結合していることが最も好ましい。ホスホン酸基含有置換基のビスクロアルキル構造上の結合位置は、橋頭あるいは橋どちらであってもよい。

【0023】

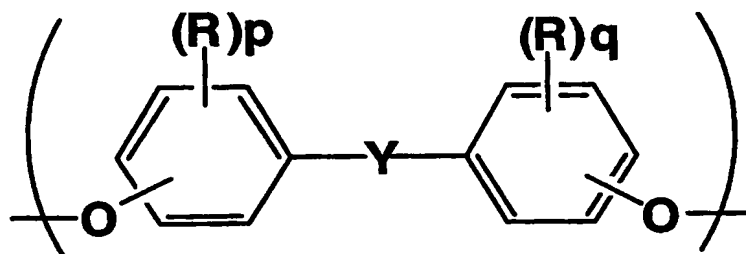
2価フェノール残基としては芳香族2価フェノール、すなわち芳香族ビスフェノールを原料とする構造単位が光学特性、耐熱特性、力学特性などの点から好適で、中でも下記一般式(1)で示されるYが分岐鎖含有アルキリデン基、シクロアルキリデン基、分岐鎖含有シクロアルキリデン基が特に好適である。

【0024】

一般式(1)

【0025】

【化5】



【0026】

[一般式(1)中、Rは各々独立に水素原子、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、炭素数1～20の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、炭化水素基、ニトロ基からなる群から選ばれる。p、qは $p+q=0\sim 8$ の整数。Yはアルキリデン基、分岐鎖含有アルキリデン基、シクロアルキリデン基、分岐鎖含有シクロアルキリデン基群から選ばれる。樹脂中にRあるいはYの異なる2価フェノール残基を2種以上含んでもよい。]

一般式(1)で表される2価フェノール残基を構成する2価フェノールを具体的に例示すると、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-

ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘプタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロオクタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロデカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロパン、1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビスフェノールフローレン、1, 1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)-2-メチルプロパン、4, 4'-[1, 4-フェニレン-ビス(2-プロピリデン)]-ビス(2-メチルフェノール)、1, 1-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチル-ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、テルペンジフェノール、1, 1-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)-2-メチルプロパン、1, 1-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5, 5-テトラメチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 4-トリメチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 3-ジメチル-5-エチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチル-シクロペンタン、1, 1-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス(3, 5-ジフェニル-4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチル-シクロ

ヘキサン、1, 1-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、1, 1-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサン、 α 、 α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン等が挙げられ、これらは1種類でも、複数種含まれていてもよい。これら2価フェノールは得られる樹脂の性能に応じて用いることができる。

【0027】

これら2価フェノールの中でも光学特性、力学特性および耐熱性的には、一般式(1)で示されるYが分岐鎖含有アルキリデン基、シクロアルキリデン基、分岐鎖含有シクロアルキリデン基が特に好適であり、特に好ましくは1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロオクタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンである。

【0028】

また、ジヒドロキシベンゼンを本発明の効果が損なわれない範囲で用いることができ、これらジヒドロキシベンゼンとしては、レゾルシノール、ハイドロキノ、1, 2-ジヒドロキシベンゼン等が挙げられ、これらは1種類でも、複数種含まれていてもよい。

【0029】

また、本発明の樹脂は必ずしも直鎖状である必要はなく、得られる樹脂の性能に応じて多価フェノールを共重合することができる。このような多価フェノールを具体的に例示すると、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフ

エノン、4-〔ビス(4-ヒドロキシフェニル)メチル〕-2-メトキシフェノール、トリス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、4-〔ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル〕-2-メトキシフェノール、4-〔ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル〕-2-メトキシフェノール、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,1-トリス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,1-トリス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、トリス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,6-ビス〔(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル〕-4-メチルフェノール、4-〔ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル〕-1,2-ジヒドロキシベンゼン、2-〔ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)メチル〕-フェノール、4-〔ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)メチル〕-1,2-ジヒドロキシベンゼン、4-メチルフェニル-1,2,3-トリヒドロキシベンゼン、4-〔(4-ヒドロキシフェニル)メチル〕-1,2,3-トリヒドロキシベンゼン、4-〔1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチル-エチル〕-1,3-ジヒドロキシベンゼン、4-〔(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル〕-1,2,3-トリヒドロキシベンゼン、1,4-ビス〔1-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニル)-1-メチル-エチル〕ベンゼン、1,4-ビス〔1-ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)-1-メチル-エチル〕ベンゼン、2,4-ビス〔(4-ヒドロキシフェニル)メチル〕-1,3-ジヒドロキシベンゼン、2-〔ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル〕フェノール、4-〔ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル〕フェノール、2-〔ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル〕フェノール、4-〔ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル〕-1,2-ジヒドロキシベンゼン、4-〔ビス(4-ヒドロキシフェニル)メチル〕-2-エトキシフェノール、2-〔ビス(2,3-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル〕フェノール、4-〔ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル〕フェノール、3-〔ビス(3,5-ジメチル

ー4ーヒドロキシフェニル) メチル] フェノール、2ー〔ビス (2ーヒドロキシー3, 6ージメチルフェニル) メチル] フェノール、4ー〔ビス (2ーヒドロキシー3, 6ージメチルフェニル) メチル] フェノール、4ー〔ビス (3, 5ージメチルー4ーヒドロキシフェニル) メチル] ー2ーメトキシフェノール、3, 6ー〔ビス (3, 5ージメチルー4ーヒドロキシフェニル) メチル] ー1, 2ージヒドロキシベンゼン、4, 6ー〔ビス (3, 5ージメチルー4ーヒドロキシフェニル) メチル] ー1, 2, 3ートリヒドロキシベンゼン、2ー〔ビス (2, 3, 6ートリメチルー4ーヒドロキシフェニル) メチル] フェノール、2ー〔ビス (2, 3, 5ートリメチルー4ーヒドロキシフェニル) メチル] フェノール、3ー〔ビス (2, 3, 5ートリメチルー4ーヒドロキシフェニル) メチル] フェノール、4ー〔ビス (2, 3, 5ートリメチルー4ーヒドロキシフェニル) メチル] フェノール、4ー〔ビス (2, 3, 5ートリメチルー4ーヒドロキシフェニル) メチル] ー1, 2ージヒドロキシベンゼン、3ー〔ビス (2ーメチルー4ーヒドロキシー5ーシクロヘキシルフェニル) メチル] フェノール、4ー〔ビス (2ーメチルー4ーヒドロキシー5ーシクロヘキシルフェニル) メチル] フェノール、4ー〔ビス (2ーメチルー4ーヒドロキシー5ーシクロヘキシルフェニル) メチル] ー2ーメトキシフェノール、2, 4, 6ー〔トリス (4ーヒドロキシフェニルメチル) ー1, 3ージヒドロキシベンゼン、1, 1, 2, 2ーテトラ (3ーメチルー4ーヒドロキシフェニル) エタン、1, 1, 2, 2ーテトラ (3, 5ージメチルー4ーヒドロキシフェニル) エタン、1, 4ー〔〔ビス (4ーヒドロキシフェニル) メチル〕〕ベンゼン、1, 4ージ〔ビス (3ーメチルー4ーヒドロキシフェニル) メチル〕ベンゼン、1, 4ージ〔ビス (3, 5ージメチルー4ーヒドロキシフェニル) メチル〕ベンゼン、4ー〔1, 1ービス (4ーヒドロキシフェニル) エチル〕アニリン、(2, 4ージヒドロキシフェニル) (4ーヒドロキシフェニル) ケトン、2ー〔ビス (4ーヒドロキシフェニル) メチル] フェノール、1, 3, 3ートリ (4ーヒドロキシフェニル) ブタン等が挙げられ、これらは1種類でも、複数種含まれていてもよい。

【0030】

光学特性的観点から、さらに好適なビスクロアルキルホスホン酸は、下記一般

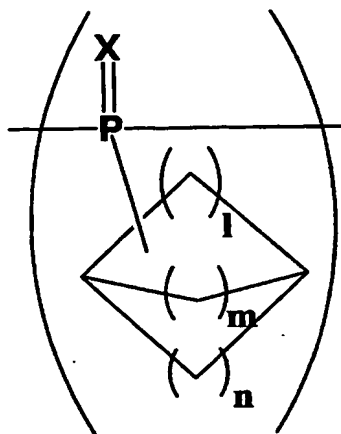
式(2)に示す構造であり、単位空間あたりにSP³炭素を多く含有させるという観点からは、1、m、nは1～4の整数であることが好ましく、より好ましくは1～3である。またホスホン酸基のビスクロアルキル構造上の結合位置は、橋頭あるいは橋どちらであってもよい。

【0031】

一般式(2)

【0032】

【化6】



【0033】

[一般式(2)中、1、m、nはそれぞれ独立に1～4の整数、Xは酸素、硫黄、セレンあるいは非共有電子対を表し、樹脂中に1、m、nあるいはXの異なるホスホン酸残基を2種以上含んでもよい。]

かかるビスクロアルキル基の特に好適な構造を例示すると、ビスクロ[2,2,1]-1-ヘプチル(1-ノルボルニル)、ビスクロ[2,2,1]-2-ヘプチル(2-ノルボルニル)、ビスクロ[2,2,1]-7-ヘプチル(7-ノルボルニル)、ビスクロ[2,2,2]-1-オクチル、ビスクロ[2,2,2]-2-オクチル、ビスクロ[3,2,2]-2-ノニル、ビスクロ[4,2,2]-2-デカニル等が挙げられる。また、一般式(2)におけるXが硫黄原子であるビスクロアルキルチオホスホン酸残基や非共有電子対であるビスクロアルキルホスホナイト残基も同様に用いることができる。これらは1種類でも、複数種含まれていてもよい。

【0034】

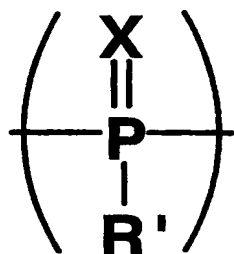
本発明の樹脂は、熱的、化学的あるいは力学的特性などを制御するために、前記ビシクロアルキル基含有ホスホン酸残基以外に、下記一般式(3)で示されるホスホン酸残基を含有させることができる。

【0035】

一般式(3)

【0036】

【化7】



【0037】

[一般式(3)中、R'は一般式(2)で示されるビシクロアルキル基以外の有機基、Xは酸素、硫黄、セレンあるいは非共有電子対を表す。]

下記式(I)は、ビシクロアルキル基含有ホスホン酸残基の、一般式(3)で示されるホスホン酸残基に対する共重合分率を表す式である。

【0038】

$$1 \geq (a) / \{ (a) + (b) \} \geq 0.05 \quad (\text{I})$$

すなわち、(a)は一般式(2)に示すビシクロホスホン酸残基のモル数であり、(b)は一般式(3)で示されるホスホン酸残基のモル数を示す。ビシクロアルキル基含有ホスホン酸以外のホスホン酸構造にもよるが、それがアルキル基あるいは芳香族基含有のホスホン酸残基である場合には、一般式(2)で示されるビシクロアルキル基含有ホスホン酸残基のモル分率が0.05未満である場合、樹脂の高アッペ数、高屈折率性が発現せず、本発明の効果が得られ難い。さらに、ホスホン酸残基のモル分率である $[(a) / \{ (a) + (b) \}]$ の値は0.25以上の範囲にあることが好ましく、より好ましくは0.4以上、さらに好

ましくは 0.6 以上である。

【0039】

一般式 (3) で表されるホスホン酸残基を構成するホスホン酸について、リン原子上の置換基 R' を具体的に例示すると、フェニル、ハロ置換フェニル、メトキシフェニル、エトキシフェニル、メチル、エチル、イソプロピル、シクロヘキシル、ビニル、アリル、ベンジル、アミノアルキル、ヒドロキシアルキル、ハロ置換アルキル、アルキルサルファイド基等が挙げられる。このようなホスホン酸残基を構成するホスホン酸を具体的に例示すると、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、n-プロピルホスホン酸、イソプロピルホスホン酸、n-ブチルホスホン酸、イソブチルホスホン酸、t-ブチルホスホン酸、n-ペンチルホスホン酸、ネオペンチルホスホン酸、シクロヘキシルホスホン酸、ベンジルホスホン酸、クロロメチルホスホン酸、ジクロロメチルホスホン酸、ブロモメチルホスホン酸、ジブロモメチルホスホン酸、2-クロロエチルホスホン酸、1,2-ジクロロエチルホスホン酸、2-ブロモエチルホスホン酸、1,2-ジブロモエチルホスホン酸、3-クロロプロピルホスホン酸、2,3-ジクロロプロピルホスホン酸、3-ブロモプロピルホスホン酸、2,3-ジブロモプロピルホスホン酸、2-クロロ-1-メチルエチルホスホン酸、1,2-ジクロロ-1-メチルエチルホスホン酸、2-ブロモ-1-メチルエチルホスホン酸、1,2-ジブロモ-1-メチルエチルホスホン酸、4-クロロブチルホスホン酸、3,4-ジクロロブチルホスホン酸、4-ブロモブチルホスホン酸、3,4-ジブロモブチルホスホン酸、3-クロロ-1-メチルプロピルホスホン酸、2,3-ジクロロ-1-メチルプロピルホスホン酸、3-ブロモ-1-メチルプロピルホスホン酸、2,3-ジブロモ-1-メチルホスホン酸、1-クロロメチルプロピルホスホン酸、1-クロロ-1-クロロメチルプロピルホスホン酸、1-ブロモメチルプロピルホスホン酸、1-ブロモ-1-ブロモメチルプロピルホスホン酸、5-クロロペンチルホスホン酸、4,5-ジクロロペンチルホスホン酸、5-ブロモペンチルホスホン酸、4,5-ジブロモペンチルホスホン酸、1-ヒドロキシメチルホスホン酸、2-ヒドロキシエチルホスホン酸、3-ヒドロキシプロピルホスホン酸、4-ヒドロキシブチルホスホン酸、5-ヒドロキシペンチルホスホン酸、1-アミノ

メチルホスホン酸、2-アミノエチルホスホン酸、3-アミノプロピルホスホン酸、4-アミノブチルホスホン酸、5-アミノペンチルホスホン酸、メチルチオメチルホスホン酸、メチルチオエチルホスホン酸、メチルチオプロピルホスホン酸、メチルチオブチルホスホン酸、エチルチオメチルホスホン酸、エチルチオエチルホスホン酸、エチルチオプロピルホスホン酸、プロピルチオメチルホスホン酸、プロピルチオエチルホスホン酸、ブチルチオメチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、4-クロロフェニルホスホン酸、3, 4-ジクロロフェニルホスホン酸、3, 5-ジクロロフェニルホスホン酸、4-ブロモフェニルホスホン酸、3, 4-ブロモフェニルホスホン酸、3, 5-ブロモフェニルホスホン酸、4-メトキシフェニルホスホン酸、3, 4-ジメトキシフェニルホスホン酸、1-ナフチルホスホン酸、2-ナフチルホスホン酸、5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-2-ナフチルホスホン酸、5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-1-ナフチルホスホン酸、ベンジルホスホン酸、4-ブロモフェニルメチルホスホン酸、3, 4-ジブロモフェニルメチルホスホン酸、3, 5-ジブロモフェニルメチルホスホン酸、2-フェニルエチルホスホン酸、2-(4-ブロモフェニル)エチルホスホン酸、2-(3, 4-ジブロモフェニル)エチルホスホン酸、2-(3, 5-ジブロモフェニル)エチルホスホン酸、3-フェニルプロピルホスホン酸、3-(4-ブロモフェニル)プロピルホスホン酸、3-(3, 4-ジブロモフェニル)プロピルホスホン酸、3-(3, 5-ジブロモフェニル)プロピルホスホン酸、4-フェニルブチルホスホン酸、4-(4-ブロモフェニル)ブチルホスホン酸、4-(3, 4-ジブロモフェニル)ブチルホスホン酸、4-(3, 5-ジブロモフェニル)ブチルホスホン酸、2-ピリジルホスホン酸、3-ピリジルホスホン酸、4-ピリジルホスホン酸、1-ピロリジノメチルホスホン酸、1-ピロリジノエチルホスホン酸、1-ピロリジノプロピルホスホン酸、1-ピロリジノブチルホスホン酸、ピロール-1-ホスホン酸、ピロール-2-ホスホン酸、ピロール-3-ホスホン酸、チオフェン-2-ホスホン酸、チオフェン-3-ホスホン酸、ジチアン-2-ホスホン酸、トリチアン-2-ホスホン酸、フラン-2-ホスホン酸、フラン-3-ホスホン酸、ビニルホスホン酸、アリルホスホン酸などが挙げられる。また、一般式(3)におけるXが硫黄原子であるチオホスホン酸残

基や非共有電子対であるホスホナイト残基も同様に挙げられる。これらは1種類でも、複数種含まれていてもよい。

【0040】

かかる一般式(3)で示されるホスホン酸残基は、本発明の樹脂に下記式(I)の共重合分率の範囲内で含有させることによって、熱的、化学的あるいは力学的特性などを制御することができる。

【0041】

下記式(I)は、ビスクロアルキル基含有ホスホン酸残基の、一般式(3)で示されるホスホン酸残基に対する共重合分率を表す式である。

【0042】

$$1 \geq (a) / \{ (a) + (b) \} \geq 0.05 \quad (I)$$

すなわち、(a)は一般式(2)に示すビスクロホスホン酸残基のモル数であり、(b)は一般式(3)で示されるホスホン酸残基のモル数を示す。ビスクロアルキル基含有ホスホン酸以外のホスホン酸構造にもよるが、それがアルキル基あるいは芳香族基含有のホスホン酸残基である場合には、一般式(2)で示されるビスクロアルキル基含有ホスホン酸残基のモル分率が0.05未満である場合、樹脂の高アッペ数、高屈折率性が発現せず、本発明の効果が得られ難い。さらに、ホスホン酸残基のモル分率である $\{ (a) / \{ (a) + (b) \} \}$ の値は0.25以上の範囲にあることが好ましく、より好ましくは0.4以上、さらに好ましくは0.6以上であるのが、上記効果の上からよい。

【0043】

本発明の樹脂は、熱的、化学的、力学的特性あるいは成形性などを制御するために、さらにカーボネート残基、あるいは2価カルボン酸残基を含有させることができる。

【0044】

かかる2価カルボン酸残基を構成する2価カルボン酸を例示すると、芳香族ジカルボン酸、鎖状脂肪族ジカルボン酸、環状脂肪族ジカルボン酸などが挙げられ、具体的にはテレフタル酸、イソフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、ジカルボキシジフェニルスルホン、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、シクロヘキサンジ

カルボン酸などが挙げられる。カーボネート残基を含め、これらは1種類でも複数種含まれていてもよい。

【0045】

かかるカーボネート残基、あるいは2価カルボン酸残基は、本発明の樹脂に下記式(II)の共重合分率の範囲内で含有させることによって、熱的、化学的、力学的特性あるいは成形性などを制御することができる。

【0046】

下記式(II)は、ビスクロアルキル基含有ホスホン酸残基と他のホスホン酸残基の合計の、カーボネートおよび／または2価カルボン酸残基に対する共重合分率を表す式である。

【0047】

$$1 \geq (c) / \{ (c) + (d) \} \geq 0.05 \quad (\text{II})$$

すなわち、(c)は一般式(2)に示すビスクロホスホン酸残基と一般式(3)に示すホスホン酸残基の合計モル数(全ホスホン酸残基のモル数)であり、(d)はカーボネートと2価カルボン酸残基の合計モル数を示す。全ホスホン酸残基のモル分率が0.05未満である場合には、樹脂の高アッペ数が発現せず、本発明の効果が得られ難い。さらに、全ホスホン酸残基のモル分率である $\{ (c) / \{ (c) + (d) \} \}$ の値は0.25以上の範囲にあることが好ましく、より好ましくは0.5以上、さらに好ましくは0.75以上であるのが、上記効果の上からよい。

【0048】

ここで、上記アッペ数について説明する。すなわち、アッペ数とは、光学物質の光の分散の度合いを表す指標のひとつであり、下記一般的に次式(III)によって定義される。

【0049】

$$\text{アッペ数}(\nu d) = (n d - 1) / (n f - n c) \quad (\text{III})$$

(ここで、 $n d$: d線(波長587.6nm)屈折率、 $n f$: f線(波長486.1nm)屈折率、 $n c$: c線(波長656.3nm)屈折率)

すなわち、アッペ数の数値が大きいほど低分散であることを示している。

【0050】

各波長における屈折率は物質ごとの固有値であり、したがってアッペ数も物質ごとの固有値である。すなわち屈折率は、その測定法によって値が変わるものではないが、その成形体の形状によって適した測定法を選択することができる。より精度の高い測定法が好ましく、例えば最小偏角法などがある。

【0051】

通常アッペ数と屈折率は負の相関関係があり、それぞれの特性をともに向上させるのは容易ではない。本発明の樹脂は、従来のポリカーボネートと同等以上の高屈折率を維持しつつ高いアッペ数を有した樹脂であり、例えば眼鏡レンズ用途に用いる樹脂においてはアッペ数は33以上であることが好ましく、より好ましくは34以上である。またこのときの屈折率は1.58以上であることが好ましい。

【0052】

以下本発明の樹脂の製造方法および成形法について述べる。

【0053】

ビスクロアルキルホスホン酸残基を誘導する重合前駆体としては、対応するホスホン酸ハロゲン化物あるいはエステルなどを用いるが、その合成法としてはビニルホスホン酸誘導体と各種環状ジエン化合物とのディールスーアルダー反応と水素添加反応を経由する方法などが知られており (Phosphorus, Sulfur and Silicon and Related Elements (1997年) 123号 35P) それら公知の方法を用いることができる。すなわち例えばビスクロ[2,2,1]-2-ヘプチルホスホン酸誘導体の場合は、シクロペンタジエンと、ビスクロ[2,2,2]-2-オクチルホスホン酸誘導体の場合は、シクロヘキサジエンとディールスーアルダー反応させた後、水素添加することによって得ることができる。

【0054】

本発明の樹脂の製造方法としては、酸ハライドと2価のフェノールを有機溶剤中で反応させる溶液重合法 (A. Conix Ind. Eng. chem. 51 147 1959年、特公昭37-5599号公報)、酸ハライドと2価

のフェノールを塩化マグネシウム等の触媒存在下で加熱する熔融重合法、2価の酸と2価のフェノールをジアリルカーボネートの存在下で加熱する熔融重合法（特公昭38-26299号公報）、水と相溶しない有機溶剤に溶解せしめた2価の酸ハライドとアルカリ水溶液に溶解せしめた2価のフェノールとを混合する界面重合法（W. M. EARECKSON J. Poly. Sci. XL 399 1959年、特公昭40-1959号公報）等が挙げられるが、特に溶液重合法が好適に採用される。溶液重合法について一例を説明すると、ホスホン酸残基の前駆体分子であるホスホン酸誘導体と、2価フェノールをトリエチルアミンなどの塩基存在下混合して反応させ、続いてカーボネート残基や2価カルボン酸残基の前駆体分子、たとえばホスゲン、トリホスゲンあるいは2価カルボン酸誘導体などを添加して縮合重合することによって本発明の樹脂を得ることができる。ホスホン酸誘導体、カーボネート誘導体あるいは2価カルボン酸誘導体としてはそれらのハロゲン化物、酸無水物、エステル等が用いられるが、その種類や2価フェノールに作用させる順序は特に限定されない。本発明の樹脂の分子量を調節する方法としては、重合時に一官能の物質を添加して行うことができる。ここで言う分子量調節剤として用いられる一官能物質としては、フェノール、クレゾール、p-tert-ブチルフェノール等の一価フェノール類、安息香酸クロライド、メタンスルホニルクロライド、フェニルクロロホルメート等の一価酸クロライド類が挙げられる。

【0055】

本発明の樹脂には、その特性を損なわない範囲で、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、チオエーテル系、燐系の各種抗酸化剤を添加することができる。

【0056】

さらに、本発明に係る樹脂は、所望の効果を損なわない範囲で、他の樹脂と配合することにより成形材料として使用することも可能である。その際、式(II)で示されるホスホン酸残基の割合 $(c) / \{ (c) + (d) \}$ の値は、0.25以上の範囲にあることが好ましく、より好ましくは0.4以上、さらに好ましくは0.6以上である。配合する樹脂の例として、ポリカーボネート、ポリエチレ

ン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、パラオキシベンゾイル系ポリエステル、ポリアリーレート、ポリスルフィド等が挙げられる。

【0057】

また、本発明の樹脂は、有機溶媒に対して高い溶解性を有しており、このような溶媒としては、塩化メチレン、クロロホルム、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、トルエン、キシレン、γ-ブチロラクトン、ベンジルアルコール、イソホロン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ヘキサフルオロイソプロパノール等が挙げられる。さらに、本発明の樹脂は非晶性であるが、非晶性であるかどうかは公知の方法、例えば示差走査熱量分析（DSC）や動的粘弾性測定等により融点が存在しているかどうかを確認すればよい。

【0058】

本発明に係る樹脂の例えばレンズなどの成型体を得る方法については、公知の方法を採用して製造することができ、特に限定されないが、例えば、射出成型法、プレス成型法、圧縮成型法、トランスファ成型法、積層成型法、押し出し成型法などがあげられる。またフィルム状に成型する場合には、溶液製膜法、溶融押し出し製膜法などが挙げられ、特に溶液製膜が好適に採用される。溶液製膜法においては前記有機溶媒を適宜用いることができるが、好ましくはハロゲン含有溶媒、特に好ましくは塩化メチレンを使用して成型するのがよい。

【0059】

本発明の樹脂は、熱可塑性であるがゆえに容易に成形でき、そのレンズは、高アッペ数かつ高屈折率であるがゆえに、色収差が小さい光学的に優れたレンズを提供することができる。また、本発明の樹脂を用いたフィルムは、優れた光学特性（無色透明かつ低光分散）とともに、各種溶媒に対し良好な親和性を有することから表面加工性にも優れており、液晶ディスプレイなどに求められる高機能フ

フィルム部材等において、優れた機能フィルムあるいはベースフィルム等を提供することができる。

【0060】

【実施例】

本発明の具体的実施態様を以下に実施例をもって述べるが、本発明はこれに限定されるものではない。樹脂の評価は以下の方法により行った。

【0061】

〔分子量〕

樹脂の0.2重量%クロロホルム溶液を、GPC（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー）〔東ソー（株）製、GPC8020〕により測定し、数平均分子量（Mn）を求めた。尚、分子量は、標準ポリスチレン換算の値として求めた。

【0062】

〔熱特性：ガラス転移点〕

DSC（セイコー電子工業（株）製：SSC5200）にてガラス転移温度を測定した。

【0063】

〔光学特性〕

アッペ数および屈折率については、以下の方法で測定した。すなわち、板状の成型品の場合には屈折計（カルニュー光学工業（株）製：KPR-2）にて評価を行い、d線（波長：587.6nm）屈折率（ n_d ）、式（4）より求められるアッペ数（ ν_d ）を測定した。薄膜状に成形したものはアッペ屈折計（株式会社アタゴ製：4T）にて測定した。

【0064】

実施例1

窒素雰囲気下、塩化メチレン（40ml）中に1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン（80mmol）、およびトリエチルアミン（168mmol）を混合し、氷冷下撹拌した。この溶液に2-ノルボルニルホスホン酸ジクロライド（80mmol）の塩化メチレン（10ml）溶液を15分間かけて滴下し

、滴下終了後室温で60分間攪拌した。その後、反応溶液を $0.5\mu\text{m}$ の濾過で異物を除去し、 0.1N 塩酸水溶液 80ml と純水 300ml の混合液で数回洗浄し分離した。その後分離した有機層をエタノール 2000ml に投入して再沈し、ポリマーを濾取した後、(1)エタノール 1000ml (2)水/エタノール=1/1混合溶液 1000ml (3)水 1000ml の順で生成したポリマーを洗浄、乾燥して目的の樹脂粉末を収率90%で得た。得られた樹脂粉末の分子量およびガラス転移点を前記方法にて測定した。

【0065】

得られた樹脂粉末は下記に示す方法で成型し評価した。すなわちプレス成形による板状成形品については、得られた樹脂粉末を、樹脂のガラス転移温度点以上である 250°C に加熱した金型に投入し、圧力 2t にて加圧後、金型を冷却、金型を分割することによって $\phi 30\text{mm}$ 、厚さ 3mm の円盤状の樹脂成型品を得た。

【0066】

光学特性の測定に当たっては、得られた樹脂成形品を切断して互いに直行する2面をつくり、さらにそれぞれの面が鏡面仕上げになるようにバフ研磨した。

【0067】

研磨した樹脂サンプルを屈折計(カルニュー光学工業(株)製:KPR-2)にて評価を行い、 d 線(波長: 587.6nm)屈折率(n_d)、式(4)より求められるアッベ数(ν_d)を測定した。

【0068】

また、得られた樹脂粉末は下記に示す方法でフィルム化して屈折率を測定することもできる。すなわち溶液キャスト製膜の場合は、クロロホルムに溶解させ、ポリマー固形分濃度5重量%のドープ溶液を作製した。このドープ溶液をガラス板上に製膜し、真空下 40°C で12時間つづいて常圧下 100°C 以上で2時間乾燥させることによってキャストフィルムを得、前記アッベ屈折計にて屈折率を測定した。

【0069】

結果、得られた樹脂は、 $n_d=1.586$ 、 $\nu_d=36.1$ 、 $T_g=134^{\circ}\text{C}$

であった。

【0070】

実施例 2

窒素雰囲気下、塩化メチレン(40 ml)中に1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(80 mmol)、およびトリエチルアミン(168 mmol)を混合し、氷冷下撹拌した。この溶液に2-ノルボルニルホスホン酸ジクロライド(64 mmol)の塩化メチレン(10 ml)溶液を15分間かけて滴下し、滴下終了後室温で60分間撹拌した。その後、フェニルホスホン酸ジクロライド(16 mmol)の塩化メチレン(10 ml)溶液を15分間かけて滴下し、滴下終了後室温で60分間撹拌した。その後、実施例1と同様に処理し、ポリマーを収率93%で得、成型して評価した。

【0071】

結果、得られた樹脂は、 $n_d = 1.590$ 、 $\nu_d = 35.0$ 、 $T_g = 131^\circ\text{C}$ であった。

【0072】

実施例 3

窒素雰囲気下、塩化メチレン(40 ml)中に1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(80 mmol)、およびトリエチルアミン(168 mmol)を混合し、氷冷下撹拌した。この溶液に2-ノルボルニルホスホン酸ジクロライド(48 mmol)の塩化メチレン(10 ml)溶液を15分間かけて滴下し、滴下終了後室温で60分間撹拌した。その後、フェニルホスホン酸ジクロライド(32 mmol)の塩化メチレン(10 ml)溶液を15分間かけて滴下し、滴下終了後室温で60分間撹拌した。その後、実施例1と同様に処理し、ポリマーを収率95%で得、成型して評価した。

【0073】

結果、得られた樹脂は、 $n_d = 1.594$ 、 $\nu_d = 33.9$ 、 $T_g = 128^\circ\text{C}$ であった。

【0074】

実施例 4

窒素雰囲気下、塩化メチレン(40 ml)中に1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(80 mmol)、およびトリエチルアミン(168 mmol)を混合し、氷冷下攪拌した。この溶液に2-ノルボルニルホスホン酸ジクロライド(60 mmol)の塩化メチレン(10 ml)溶液を15分間かけて滴下し、滴下終了後室温で60分間攪拌した。その後、濃度0.584 mol/lであるトリホスゲンの塩化メチレン溶液(11.41 ml)を15分かけて滴下し、滴下終了後60分間攪拌した。その後、実施例1と同様に処理し、ポリマーを収率95%で得、成型して評価した。

【0075】

結果、得られた樹脂は、 $n_d = 1.588$ 、 $\nu_d = 34.8$ 、 $T_g = 146^\circ\text{C}$ であった。

【0076】

実施例5

窒素雰囲気下、塩化メチレン(40 ml)中に1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(80 mmol)、およびトリエチルアミン(168 mmol)を混合し、氷冷下攪拌した。この溶液に2-ノルボルニルホスホン酸ジクロライド(48 mmol)の塩化メチレン(10 ml)溶液を15分間かけて滴下し、滴下終了後室温で60分間攪拌した。その後、濃度0.584 mol/lであるトリホスゲンの塩化メチレン溶液(18.26 ml)を15分かけて滴下し、滴下終了後60分間攪拌した。その後、実施例1と同様に処理し、ポリマーを収率95%で得、成型して評価した。

【0077】

結果、得られた樹脂は、 $n_d = 1.590$ 、 $\nu_d = 34.0$ 、 $T_g = 153^\circ\text{C}$ であった。

【0078】

実施例6

窒素雰囲気下、塩化メチレン(40 ml)中に1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(80 mmol)、およびトリエチルアミン(168 mmol)を混合し、氷冷下攪拌した。この溶液に2-ノルボルニルホスホン酸ジク

ロライド(56 mmol)の塩化メチレン(10 ml)溶液を15分間かけて滴下し、滴下終了後室温で60分間攪拌した。続いて、シクロヘキシルホスホン酸ジクロライド(12 mmol)の塩化メチレン(10 ml)溶液を15分間かけて滴下し、滴下終了後室温で60分間攪拌した。その後、濃度0.584 mol/lであるトリホスゲンの塩化メチレン溶液(6.85 ml)を15分間かけて滴下し、滴下終了後60分間攪拌した。その後、実施例1と同様に処理し、ポリマーを収率95%で得、成型して評価した。

【0079】

結果、得られた樹脂は、 $n_d = 1.586$ 、 $\nu_d = 35.4$ 、 $T_g = 138^\circ\text{C}$ であった。

【0080】

比較例1

窒素雰囲気下、塩化メチレン(40 ml)中に1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(80 mmol)、およびトリエチルアミン(168 mmol)を混合し、氷冷下攪拌した。この溶液にフェニルホスホン酸ジクロライド(60 mmol)の塩化メチレン(10 ml)溶液を15分間かけて滴下し、滴下終了後室温で60分間攪拌した。その後、濃度0.584 mol/lであるトリホスゲンの塩化メチレン溶液(11.41 ml)を15分間かけて滴下し、滴下終了後60分間攪拌した。その後、実施例1と同様に処理し、ポリマーを収率96%で得、成型して評価した。

【0081】

結果、得られた樹脂は、 $n_d = 1.605$ 、 $\nu_d = 30.8$ 、 $T_g = 140^\circ\text{C}$ であった。

【0082】

比較例2

窒素雰囲気下、塩化メチレン(40 ml)中に1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(80 mmol)、およびトリエチルアミン(168 mmol)を混合し、氷冷下攪拌した。この溶液に濃度0.584 mol/lであるトリホスゲンの塩化メチレン溶液(45.66 ml)を15分間かけて滴下し、滴下終

了後 60 分間攪拌した。その後、実施例 1 と同様に処理し、ポリマーを収率 97 % で得、成型して評価した。

【0083】

結果、得られた樹脂は、 $n_d = 1.596$ 、 $\nu_d = 31.1$ 、 $T_g = 183^\circ\text{C}$ であった。

【0084】

比較例 1, 2 から明らかなように、従来のポリホスホネート樹脂あるいは変成ポリカーボネート樹脂のような高屈折率熱可塑性樹脂は、アッベ数が 32 以下であり、光学用、特に眼鏡レンズ用としては不十分であることがわかる。それに対して、実施例 1～6 の樹脂は、アッベ数、屈折率ともに高く、優れた熱可塑性光学用樹脂であることがわかる。

【0085】

【発明の効果】

本発明によれば、高屈折率、低分散な特性を有する樹脂を提供することができ、かつ、汎用的な成形体あるいはフィルムの用途など各種分野に用いることができるほか、特にレンズあるいは光学用のフィルムなどにおいて用いることにより優れた効果をより一層発揮するものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

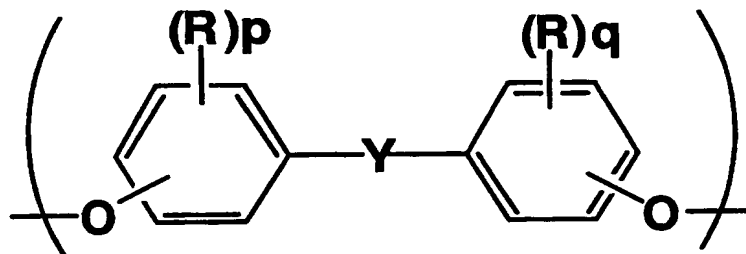
本発明は、無色透明で高屈折率を有し、かつ、光学的に低分散である優れた光学特性を有する樹脂、およびその成型体を提供せんとするものである。

【解決手段】

本発明の樹脂は、ビスクロアルキル構造を有するホスホン酸残基、および、下記一般式（１）で示される２価フェノール残基からなることを特徴とするものである。

一般式（１）

【化１】



〔一般式（１）中、Rは各々独立に水素原子、炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基、炭素数１～２０の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、炭化水素基、ニトロ基からなる群から選ばれる。p、qは $p + q = 0 \sim 8$ の整数。Yはアルキリデン基、分岐鎖含有アルキリデン基、シクロアルキリデン基、分岐鎖含有シクロアルキリデン基群から選ばれる。樹脂中にRあるいはYの異なる２価フェノール残基を２種以上含んでもよい。〕

また、本発明の成型体は、かかる樹脂で構成されていることを特徴とするものである。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 4 8 8 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 5 9]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 0 月 2 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

氏 名

東レ株式会社